

17.07.01

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

REC'D 03 AUG 2001

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年11月15日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-348537

出 願 人
Applicant(s):

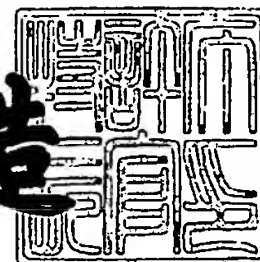
日本アエロジル株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 6月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3059965

特 2 0 0 0 - 3 4 8 5 3 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 MJP3415

【提出日】 平成12年11月15日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B 33/18

【発明の名称】 非晶質微細シリカ粒子とその用途

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社
四日市工場内

【氏名】 室田 正道

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社
四日市工場内

【氏名】 城野 博州

【特許出願人】

【識別番号】 390018740

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

【氏名又は名称】 日本アエロジル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081086

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【代理人】

【識別番号】 100088719

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 博史

【連絡先】 03-3669-7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

特2000-348537

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806009

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非晶質微細シリカ粒子とその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、次式[I]で表される分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

$$z = Y / 2X \quad \dots\dots [\text{I}]$$

(Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)

【請求項2】 シランカップリング剤および/またはオルガノポリシロキサンによって表面処理された請求項1の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項3】 乾式法で表面処理された請求項2の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項4】 請求項1、2または3の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項5】 請求項1、2または3の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする感光体表面保護層材料

【請求項6】 請求項1、2または3の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電荷輸送層材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真方式を用いた複写機、プリンター、ファクシミリ、製版システムなどに広く用いられる電子写真用のトナー外添剤ないしトナー内添剤、あるいは電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層材料として好適な非晶質球状シリカ微粒子に関する。より詳しく述べると、電子写真用トナーに外添して流動性の改善や帯電性の制御、あるいは耐熱性や長期保存性の改善、クリーニング特性の制御、キャリアや感光体表面に対する付着性の制御、現像剤劣化挙動の制御な

どの目的に用いられ、また電子写真用トナーに内添して耐久性改善の目的で用いられ、更には電気的あるいは機械的な負荷がかかる電子写真感光体の表面保護層に微細な凹凸を形成し、接触面積を減少させて耐久性を改善する目的で用いられる材料として好適な非晶質球状シリカ微粒子に関する。

【0002】

【従来技術】

電子写真用トナーの外添剤や内添剤として、流動性の改善や帯電の制御などの目的で微細なシリカ粉末やチタニア等の粉末が従来から用いられている。一般にこれらの平均粒径は $0.005 \sim 0.040 \mu\text{m}$ 前後であり、摩擦帯電量の絶対値は何れも $15 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以下である。また、電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層の材料には平均粒径 $0.005 \sim 0.150 \mu\text{m}$ のシリカ粉末が耐久性向上のために用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

近年、電子写真の高速化および高画像化に対応すべく、現像剤の帯電性の迅速な立ち上がりや、現像剤の劣化挙動を制御する必要性から、帯電性が高くても粒径が大きく、シャープな粒度分布を持った非晶質球状シリカ微粒子が望まれている。ところが、従来の珪酸ナトリウムを原料として製造される湿式シリカやシリカゲルは Na_2O 等のアルカリ金属酸化物が不純物として混在するのを避けることができず、このため帯電量が低く、かつ帯電量の立ち上がりが遅いと云う欠点があり、耐久性にも問題があった。さらに電子写真材料の添加材として用いられている従来のシリカ粉末は粒度分布がブロードであり、しかも平均粒径がやや微細に過ぎる問題があった。

【0004】

本発明は、電子写真材料の添加材として用いられている従来のシリカ粉末におけるこのような問題を解決したものであって、従来用いられているシリカ粒子よりも平均粒径がやや大きく、シャープな粒度分布を有し、かつ摩擦帯電量が大きい非晶質微細シリカ粒子を提供するものである。

【0005】

【課題を解決する手段】

すなわち、本発明は以下の非晶質微細シリカ粒子に関する。

(1) 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、次式[I]で表される分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

$$z = Y / 2 X \quad \dots\dots [\text{I}]$$

(Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)

(2) シランカップリング剤および/またはオルガノポリシロキサンによって表面処理された上記(1)の非晶質微細シリカ粒子。

(3) 乾式法で表面処理された上記(2)の非晶質微細シリカ粒子。

【0006】

さらに本発明は上記非晶質微細シリカ粒子を用いた以下の用途に関する。

(4) 上記(1)、(2)または(3)の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電子写真用現像剤。

(5) 上記(1)、(2)または(3)の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする感光体表面保護層材料

(6) 上記(1)、(2)または(3)の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電荷輸送層材料。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。

本発明のシリカ粒子は、珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、次式[I]で表される分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上のものである。

$$z = Y / 2 X \quad \dots\dots [\text{I}]$$

ここで、Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲である。式[I]から明らかなように、分散係数(z)は上記シリカ粒子のメジアン径を中心とする分布状態を示し、この値が小さいものほどメジアン径付近に粒度分布が集中している。なお、累積10%未満の粒径範囲、および累積90%を上回る粒径範囲は何れも分布の誤差が大きくなるので、累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲Yを基準とする。

【0008】

なお、本発明のシリカ粒子に類似する既存のシリカ粒子の分散係数(z)は概ね43%以上であり本発明よりも分布が広い。一方、本発明の微細シリカ粒子は分散係数(z)が40以下であり、従って、粒径がメジアン径付近に集中しており、従来品よりも格段に均一な粒度を有し、容易に単分散可能な粒子である。また、後述の火炎加水分解法によって得られる本発明の非晶質シリカ粒子は高純度である。従って、電子写真用トナーの外添剤や内添剤として好適である。さらに、電子写真用現像剤の材料、感光体表面保護層の材料、電荷輸送層の材料などとして好適である。

【0009】

本発明の非晶質シリカ粒子は、以上の平均粒径と比表面積および分散係数を有するので、鉄粉等に対する接触性に優れており、BET比表面積に対する摩擦帯電量として絶対値 $20\mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上の大きな摩擦帯電量を有することができる。なお、従来はシリカ粒子の重量に対する摩擦帯電量を指標としているものが多いが、重量に対する摩擦帯電量では凝集粉の場合、これが分散すると摩擦帯電量が大きく変化し、正確な帯電状態を把握し難いと云う問題がある。帯電量は粉末の分散性に大きな影響を与え、また電子写真用現像剤の材料として用いた場合に迅速な帯電の立ち上がりに直結する。本発明の非晶質シリカ粒子はBET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が $20\mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上であるので電子写真用のトナーに添加したときに分散性が良く、また、迅速な帯電の立ち上がり性を有する現像剤を得ることができる。

【0010】

本発明の上記非晶質シリカ粒子は、ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水

分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上、火炎中のシリカ濃度を 0.25 kg/Nm^3 以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させることによって製造することができる。

【0011】

可燃性ガスおよび支燃性ガスにより火炎を形成し、火炎温度をシリカの融点(1730°C)以上に高め、これに原料ガスを導入して非晶質シリカ粒子を生成させる。原料ガスとしては四塩化珪素、トリクロロシラン、ジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等を用いることができ、可燃性ガスとしては水素や水素含有ガス、水素生成ガスを使用することができる。支燃性ガスとしては酸素や酸素含有ガスを使用することができる。火炎温度がシリカの融点より低いと目的とする粒径のシリカ粒子を得るのが難しい。

【0012】

原料ガスの供給量等を制御して火炎中のシリカの濃度を 0.25 kg/Nm^3 以上、好ましくは $0.25 \sim 1.0 \text{ kg/Nm}^3$ 程度に調整する。シリカ濃度が 0.25 kg/Nm^3 より低いと十分に粒子が成長せず、所望の粒径のものが得られない。一方、シリカ濃度が 1.0 kg/Nm^3 を上回るとバーナにシリカが付着しやすくなり、また粒径の制御も難しい。

【0013】

生成したシリカ粒子を火炎中(シリカの融点以上の高温下)に短時間滞留させることによってシリカ粒子を成長させ、その粒径を制御する。滞留時間は $0.02 \sim 0.30$ 秒が適当である。滞留時間が 0.02 秒未満では粒子の成長が十分ではない。また、滞留時間が 0.30 秒より長いと生成したシリカ粒子どうしの融着が生じ、さらに反応容器内壁に対するシリカの付着も顕著になるので好ましくない。この滞留時間を確保するため、燃焼バーナの外周部で可燃性ガスを燃焼させることによって輻射で失われる熱量を補うと良い。

【0014】

なお、原料ガス、可燃性ガスおよび支燃性ガスに希釈用ガス(空気や窒素ガスなど)を導入して燃焼温度およびガス流速を調整することにより、シリカ粒子の

粒径を制御することができる。希釈用ガスの供給量を増加して火炎温度を下げると共にガス流速を高めると、シリカの滞留時間が減少し、粒子の成長が制限されるので比較的粒径が小さく、従って、比表面積の大きなシリカ粒子となる。

【 0 0 1 5 】

上記製造方法において、シリカ粒子の比表面積(S)とメジアン径(r)は、それぞれ火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対して、下記 [II] [III] 式で表される対数曲線に示す関係を有することが見出される。従って、このシリカ濃度(v)と滞留時間(t)を因子としてシリカ粒子の比表面積(S)やメジアン径(r)を制御することができる。すなわち、目的の比表面積やメジアン径に応じて火炎中のシリカ濃度や滞留時間を制御する。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [\text{II}]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [\text{III}]$$

【 0 0 1 6 】

上記非晶質シリカ粒子はシランカップリング剤あるいはオルガノポリシロキサンを用いて表面処理することにより摩擦帯電性を安定化することができる。具体的には、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシランカップリング剤、あるいは、オルガノポリシロキサン、またはオルガノポリシロキサンを含む変性シリコーンオイル等、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、フェニルシリコーンオイルや非反応性シリコーンオイル、反応性シリコーンオイルを用いることができる。

【 0 0 1 7 】

表面処理方法や条件は限定されない。通常の表面処理方法を用いることができる。例えば、シランカップリング剤やオルガノポリシロキサンの所定量を必要に応じて溶剤と共に金属酸化物粉末に滴下ないし噴霧して十分に分散させた後、50℃以上、好ましくは100℃以上、特に好ましくは100～400℃の加熱温度下で、0.1～5時間、好ましくは1～2時間かけて攪拌し、その後、冷却する乾式処理によって均一に表面処理されたシリカ粒子を得ることができる。

【0018】

本発明の非晶質シリカ粒子は以上のような粒度特性(平均粒径、分散係数など)および摩擦帯電特性を有するので、電子写真用現像剤、感光体表面保護層、あるいは電荷輸送層の材料として好適である。

【0019】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に示す。

【実施例1】

図1に示すように、原料の珪素化合物を気化して供給するための蒸発器1、原料の珪素化合物ガスを供給する供給管2、可燃性ガスを供給する供給管3、支燃性ガスを供給する供給管4、これらの供給管2～4に接続したバーナー5、火炎加水分解反応を行う反応器6、反応容器6の下流に連結された冷却管7、製造されたシリカ粉末を回収する回収装置8、さらに下流に排ガス処理装置9、排風機10からなる製造装置を用い、以下のようにして非晶質微細シリカ粒子を製造した。なお、反応容器6の内壁は1000℃以上の高温に耐えるようにアルミナ煉瓦で内張りして用いた。

製造工程

支燃性ガス供給管を開いて酸素ガスをバーナーに供給し、着火用バーナー(図示省略)に点火した後、可燃性ガス供給管を開いて水素ガスをバーナーに供給して火炎を形成し、これに四塩化珪素を蒸発器1にてガス化して供給し、表2に示す条件下で火炎加水分解反応を行わせ、生成したシリカ粉末を回収装置8のバグフィルターで回収した。粉末回収後の排ガスは排ガス処理装置9で処理し、排風機10を通じて排気した。原料の四塩化珪素ガス量、水素ガスおよび酸素ガスの量、火炎中のシリカ濃度と滞留時間、生成したシリカ粒子の粒度および分布係数を表1に示した。また、これらのシリカ粒子について、シリカ濃度0.2重量%で鉄粉キャリアに5分間分散させた後に摩擦帯電量を測定した〔1kgf/cm²、1分間窒素ブロー後に東芝メカ社製TB-200で測定した絶対値〕。この値を表1に示した。なお、既存品のシリカ粒子の値を対比して示した。また、実施例No.1～No.6、および既存品の粒度分布を図2に示した。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

No.	1	2	3	4	5	6	既存品
<u>製造条件</u>							/
四塩化珪素(kg/hr)	200	125	100	100	150	150	
水素ガス(Nm ³ /hr)	60	50	60	60	60	45	
酸素ガス(Nm ³ /hr)	60	28	33	33	33	25	
シリカ濃度(kg/Nm ³)	0.50	0.53	0.41	0.41	0.53	0.63	
滞留時間(sec)	0.012	0.030	0.042	0.078	0.071	0.083	
<u>生成したシリカ粒子</u>							
比表面積(m ² /g)	30.0	19.1	17.7	15.3	13.2	10.7	5.5
メジアン径(μm)	0.195	0.220	0.240	0.299	0.348	0.370	0.65
10%到達粒径(μm)	0.116	0.126	0.132	0.182	0.227	0.244	0.988
90%到達粒径(μm)	0.250	0.280	0.285	0.386	0.454	0.498	0.389
Y : 粒径範囲(μm)	0.134	0.154	0.153	0.204	0.227	0.254	0.599
z : Y/2X(%)	34.4	35.0	31.9	34.1	32.6	34.3	46.1
摩擦帯電量 [μC/m ²]	20.5	21.0	22.5	27.0	30.0	32.0	15.0

(注) 10%到達粒径および90%到達粒径は何れも累積到達粒径、Xはメジアン径
Yは累積10%到達粒径(A)から累積90%到達粒径(B)までの粒径範囲：Y=B-A
zは分散係数、シリカ濃度は火炎中の濃度、摩擦帯電量は絶対値

【 0 0 2 1 】

表 1 および図 2 に示すように、No. 1 ～ 6 のシリカ粒子は比表面積 10.7 ～ 30.0 m²/g、平均粒径(メジアン径) 0.195 ～ 0.37 μm、分布係数 31 ～ 35 %、キャリアとの摩擦帯電量の絶対値 20.5 ～ 32.0 であり、何れも本発明の範囲に含まれる。一方、既存品のシリカ粒子は比表面積とメジアン径が本発明の範囲に含まれるものの分散係数は本発明のシリカ粒子よりも大きく、粒度分布のピークが本発明のシリカ粒子より大きい。また摩擦帯電量の絶対値も小さい。

【 0 0 2 2 】

No. 1 ～ 6 のシリカ粒子について、火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対する比表面積(S)とメジアン径(r)の関係を図 3 および図 4 に示した。この結果から、火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積は比表面積(S)とメジ

アン径(r)に対して次式 [II] [III] の関係にあることが見出された。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [II]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [III]$$

【0023】

〔実施例2〕

表1のNo.1のシリカ微粉末100重量部を用い、これをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、オルガノポリシロキサン5重量部を滴下し、300℃で1時間加熱攪拌した後に冷却した。このシリカ粉末について、実施例1と同様にして鉄粉キャリアとの摩擦帯電量の絶対値を測定したところ $25.2 \mu\text{C}/\text{m}^2$ であった。また、透過率法による疎水率は95%、BET比表面積は $20 \text{m}^2/\text{g}$ であり、カーボン量は1.5重量%であった。

このシリカ微粉末と市販のシリカ粉末〔日本アール社製品RX200〕を負帯電性 $7 \mu\text{m}$ トナー〔東芝ケミカ社製品K-30〕に各々0.5%添加して攪拌混合し、トナー組成物を調製した、この流動性を測定したところ 45μ スクリーンの通過率が83%であり、優れた流動性を有していた。

さらに、このトナー組成物(4重量%)とフェライトキャリア(96重量%、FS-02)とを1分間摩擦帯電させたもの、120分間摩擦帯電させたものについて、ブローオフ帯電量測定装置(東芝ケミカ社製品TB-220)を用い、摩擦帯電量をおのこの測定してその比を求めたところ、帯電量の比は1.1であり、摩擦時間の相違による帯電量の変動は少ないことが確認された。

次に、上記トナー組成物を用い市販の複写機によって5万枚複写したところ、画像の濃度変化、かぶり、白抜けなどの画像不良は無く、良好な画像特性を示した。また、複写後の感光体表層をマイクロスコープ(キエンス社製品、VH-6000)で観察したが、損傷は特に見当たらず良好であった。

【0024】

〔実施例3〕

表1のNo.6のシリカ微粉末100重量部を用い、これをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)5重量部を滴下し、200℃で3時間加熱攪拌した後に冷却した。このシリカ粉末について、実施例

1と同様にして鉄粉キャリアとの摩擦帯電量の絶対値を測定したところ47.6 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ であった。また透過率法による疎水率は98%、BET比表面積は8 m^2/g であり、カーボン量は0.15重量%であった。このシリカ微粒子を用い実施例2と同様にしてトナー組成物を調製した。このトナー組成物の45 μ スクリーンの通過率は90%であり、良好な流動性を示した。また、このトナー組成物について実施例2と同様にして1分間摩擦帯電させたものと120分間摩擦帯電させたものの帯電量の比を測定したところ、この帯電量の比は1.2であり、摩擦時間の相違による帯電量の変動は少ないことが確認された。さらに、このトナー組成物を用い実施例2と同様にして5万枚複写したところ、画像の濃度変化、かぶり、白抜けなどの画像不良は無く、良好な画像特性を示した。また、複写後の感光体表層に損傷は特に見当たらず良好であった。

【0025】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、平均粒径(メジアン径)0.1~0.7 μm および比表面積が5~30 m^2/g であって、分散係数(z)40%以下のシャープな粒度分布を有するシリカ微粒子を得ることができる。このシリカ微粒子は真球に近い粒子形状を有し、しかも粒径が格段に均一である。従って、摩擦帯電を生じ易く、強帯電性が得られる。また、シリカ粒子が高純度であること、および粒子表面に細孔が殆どないので水分の吸着が極めて少なく、帯電の立ち上がりが迅速であり、その帯電性を長時間維持することができる。さらに、粒径が大きいために長期間の分散でもトナー内部に埋没せず、感光体表面の保護層と紙との接点改善など、電子写真用現像剤、感光体表面保護層、あるいは電荷輸送層の材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法を実施する製造装置の構成図

【図2】 本発明のシリカ微粒子と既存品の粒度分布を示すグラフ

【図3】 本発明に係るシリカ粒子の比表面積の関係式を示すグラフ

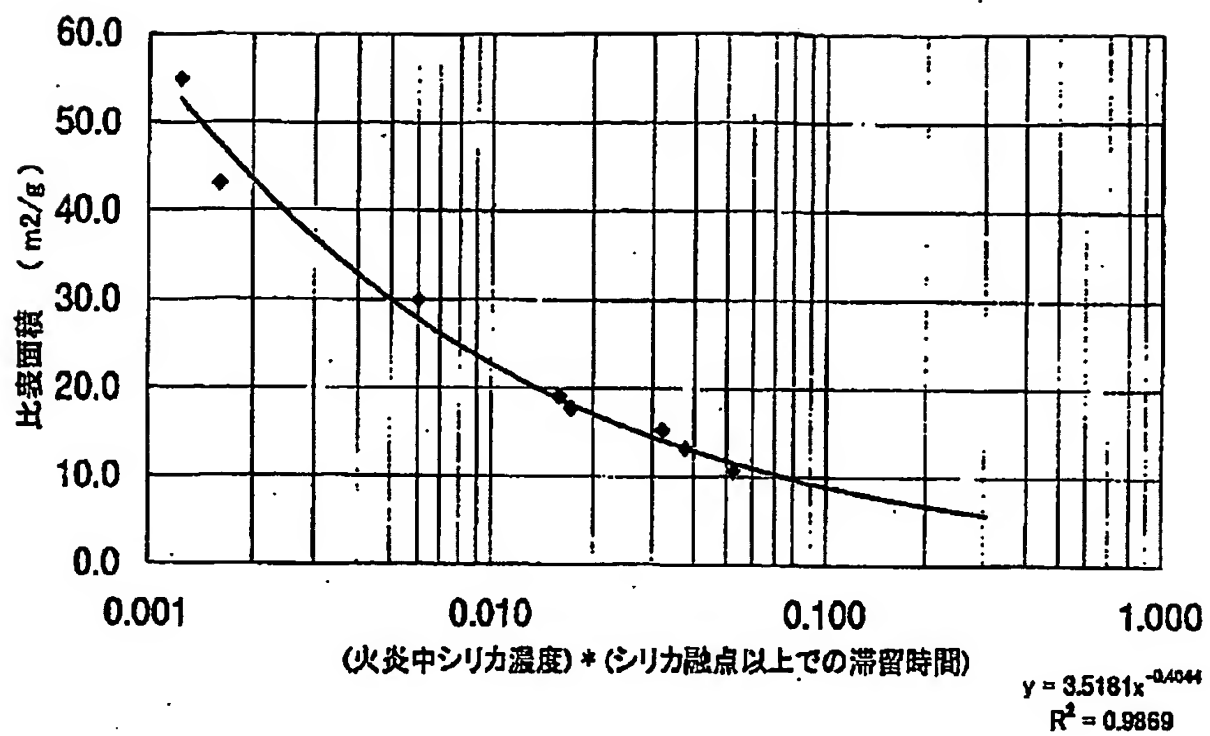
【図4】 本発明に係るシリカ粒子のメジアン径の関係式を示すグラフ

【符号の説明】

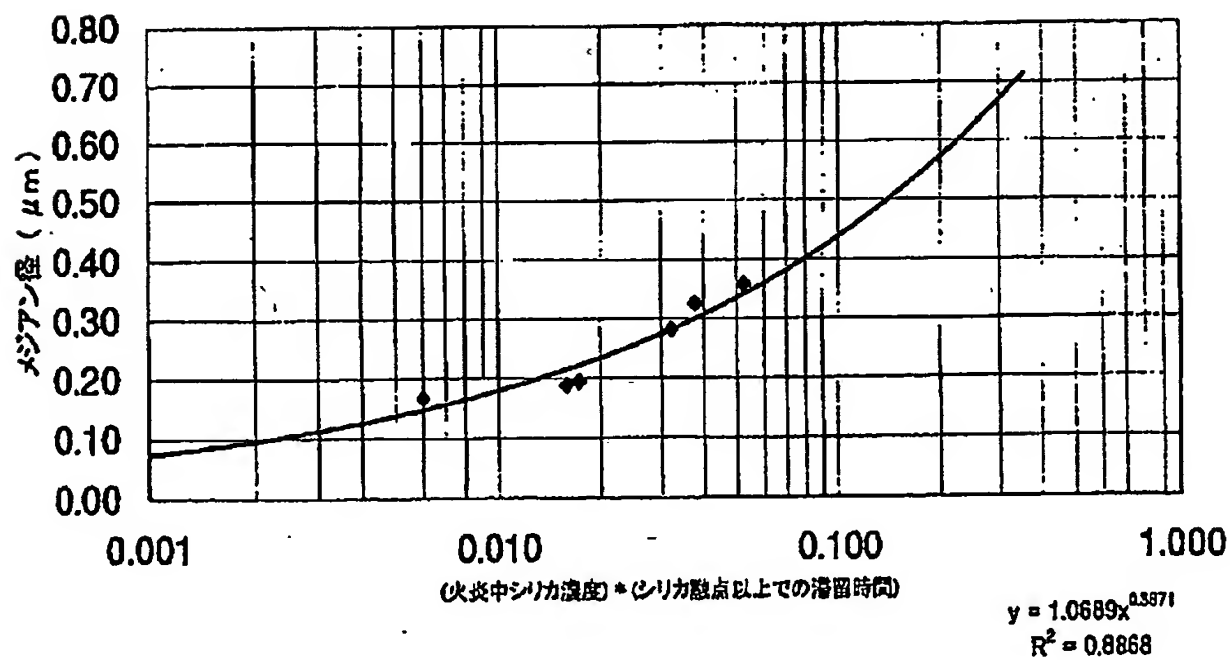
特 2 0 0 0 - 3 4 8 5 3 7

1 - 蒸発器、2 - 原料ガスの供給管、3 - 可燃性ガスの供給管、4 - 可燃性
ガスの供給管、5 - 燃焼バーナー、6 - 反応容器、7 - 冷却管、8 - 回収装置、
9 - 排ガス処理装置、10 - 排風機。

【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流動性に優れ、安定で高い摩擦帯電性を有する非晶質微細シリカ粒子を提供する。

【解決手段】 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径)0.1~0.7 μm 、BET比表面積5~30 m^2/g であり、分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が20 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

【選択図】 なし

特 2000-348537

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-348537
受付番号	50001475862
書類名	特許願
担当官	東海 明美 7069
作成日	平成 12 年 11 月 20 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 390018740

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 2 丁目 3 番 1 号

【氏名又は名称】 日本アエロジル株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口
第 2 ビル 7 階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 大家 邦久

【代理人】

【識別番号】 100088719

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口
第 2 ビル 7 階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 千葉 博史

次頁無

特2000-348537

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390018740]

1. 変更年月日 1995年 8月 1日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号
氏 名 日本アエロジル株式会社

PCT/JP01/05252

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.07.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 6月20日

REC'D 03 AUG 2001

PO PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-184160

出 願 人
Applicant(s):

日本アエロジル株式会社

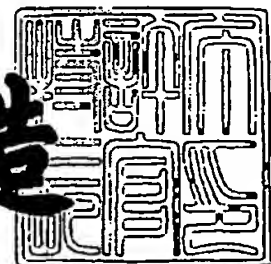
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 6月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3059964

【書類名】 特許願

【整理番号】 MJP3175

【提出日】 平成12年 6月20日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C01B 33/18

【発明の名称】 非晶質微細シリカ粒子とその製造方法および用途

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社
四日市工場内

【氏名】 柴崎 武義

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社
四日市工場内

【氏名】 本多 一義

【特許出願人】

【識別番号】 390018740

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

【氏名又は名称】 日本アエロジル株式会社

【代表者】 吉住 素彦

【代理人】

【識別番号】 100081086

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【代理人】

【識別番号】 100088719

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 博史

【連絡先】 03-3669-7714

特2000-184160

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9806009

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非晶質微細シリカ粒子とその製造方法および用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上および火炎中のシリカ濃度を 0.25 kg/Nm^3 以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させ、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ および比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の非晶質シリカ粒子を得ることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子の製造方法。

【請求項2】 火炎中のシリカ濃度(v)が $0.25 \sim 1.0 \text{ kg/Nm}^3$ である請求項1の製造方法。

【請求項3】 シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)が $0.02 \sim 0.30$ 秒である請求項1または2の製造方法。

【請求項4】 シリカ粒子の比表面積(S)、メジアン径(r)、火炎中のシリカ濃度(v)、シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)を、おのおの次式[I]または[II]に従って制御する請求項1、2または3の製造方法。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [\text{I}]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [\text{II}]$$

【請求項5】 平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ および比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、次式[III]で表される分散係数(z)が40以下であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

$$z = Y / 2X \quad \dots\dots [\text{III}]$$

(Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)

【請求項6】 半導体樹脂封止材の充填材として用いられる請求項5の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項7】 プラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとして用いられる請求項5の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項8】 トナー用外添剤として用いられる請求項5の非晶質微細シリ

カ粒子。

【請求項 9】 電子写真感光体の表面保護層もしくは電荷輸送層に用いられる請求項 5 の非晶質微細シリカ粒子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体封止材の充填材、プラスチックフィルムやシートのアンチブロッキング用フィラー、あるいは電子写真方式を用いた複写機、プリンター、ファクシミリ、製版システムなどにおける電子写真用トナーの外添剤や内添剤、また電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層の材料として好適な非晶質球体シリカ微粒子とその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

半導体樹脂封止材にはその流動性や耐バリ性を改善するためにシリカ微粉体が充填剤として添加されるが、本発明はこの充填剤として好適な非晶質球状シリカ微粒子とその製造方法に関する。また、プラスチックフィルムやシートにフィラーを添加してフィルム表面に微細な凹凸を形成し、接触面積を減少させてブロッキングを防止することが知られているが、本発明の非晶質微細シリカ粒子はこのフィラーとしても好適である。さらに、電子写真用トナーの流動性や耐熱性および長期保存性を改善し、さらに帯電性やクリーニング特性、キャリアや感光体表面での付着性、現像材劣化挙動などを制御する目的で外添剤が用いられ、また電子写真用トナーの耐久性を改善し、また電気的あるいは機械的な負荷がかかる電子写真感光体の表面保護層の耐久性を高めるために内添剤が用いられるが、本発明はこのような外添剤および内添剤としても広く用いることができる非晶質微細シリカ粒子とその製造方法に関する。

【 0 0 0 3 】

【従来技術】

半導体用樹脂充填材として用いるシリカフィラーはできるだけ高純度であってその形状が真球に近く、適切な粒度分布を有するものが良く、さらに高充填および高流動性であるためにはそのシリカ粒子間の微細空間にも充填でき、かつ粒子

間の滑りも向上できるものが有効であり、このため、概ね平均粒径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ およびBET比表面積(以下、単に比表面積と云う) $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の粒子が使用されている。また、現在、電子写真用トナーの外添剤として流動性改善、帯電制御の目的で一般に平均粒径 $0.006 \sim 0.040 \mu\text{m}$ のシリカ粒子やチタニア粒子等が用いられており、内添剤として平均粒径 $0.005 \sim 0.040 \mu\text{m}$ のシリカ粒子が用いられているが、高速化、高画像化および現像材劣化挙動等の制御などに対応できるシャープな粒度分布を持った微細シリカ粒子が求められている。また、電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層の耐久性を高めるために、平均粒径 $0.005 \sim 0.150 \mu\text{m}$ のシリカ粒子が用いられているが、珪酸ナトリウムを原料として製造される湿式シリカやシリカゲルはソーダ等のアルカリ金属の含有量が高い問題があり、これに代わる適切な粒度のアルカリ金属量の少ない微細シリカ粒子が求められている。

【0004】

ところで、従来のゾル・ゲル法では $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を製造するのは困難であり、このような充填材料として好ましい粒度のシリカ微粒子を得るのは難しい。しかも、ゾル・ゲル法では $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を生成しても、その反応物を安定したシリカ粒子に焼成する際に粒子どうしの成長および焼結が生じ、この粒度のまま単分散可能なシリカ粒子を安定に得ることができない。また、焼成不十分なゾル・ゲル反応物微粒子はシラノール基や有機物が過度に残留しており、これを混練・充填したコンパウンドは射出成形・加工する際に気体が発生するなどの問題があり、半導体樹脂封止材用充填材には使用できない。

【0005】

一方、二酸化チタン粒子については、四塩化チタンを原料として用い、高温下でこれを酸素ガスで直接酸化することによって $0.1 \mu\text{m}$ 以上の結晶性粒子を製造する方法が知られているが、シリカの直接酸化反応は二酸化チタンよりも高温下で行う必要があり、しかも融点(1730°C)と沸点(2230°C)が近いために粒子の成長が十分ではなく $0.1 \mu\text{m}$ 以下の超微粒子になりやすい。しかも生産性も低い。従って、この方法によっても充填材料として好ましい粒度のシリカ粒子を得るのが難しい。

【0006】

また、酸素含有雰囲気中で金属珪素粉末に着火し、火炎を形成して連続的に酸化燃焼させる方法は、製造されるシリカ粉末の純度が低いと云う問題がある。半導体封止樹脂に用いるシリカ微粉末は高純度のものが求められ、特に、放射線エラーを生じないようにウラン含有量が可能な限り少ないものが必要とされる。ところが、金属珪素の精製は困難であり、これを原料とする酸化燃焼法では高純度のシリカ微粉末を低コストで製造することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする手段】

本発明は、従来の製造方法における上記問題を解決したものであり、形状が真球に近く、適度が粒度分布を有する高純度の非晶質微細シリカ粒子を低コストで製造する方法を提供するものであり、また、そのシリカ微粒子に関するものである。

【0008】

【課題を解決する手段】

すなわち、本発明は（１）ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上および火炎中のシリカ濃度を 0.25 kg/Nm^3 以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させ、平均粒径（メジアン径） $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ および比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の非晶質シリカ粒子を得ることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子の製造方法に関する。

【0009】

本発明の製造方法は以下の態様を含む。

（２）火炎中のシリカ濃度（ v ）が $0.25 \sim 1.0 \text{ kg/Nm}^3$ である上記（１）の製造方法。

（３）シリカ粒子の火炎中の滞留時間（ t ）が $0.02 \sim 0.30$ 秒である上記（１）または（２）の製造方法。

（４）シリカ粒子の比表面積（ S ）、メジアン径（ r ）、火炎中のシリカ濃度（ v ）、シリカ粒子の火炎中の滞留時間（ t ）を、おのこの次式 [I] または [II] に従って制

御する上記(1)、(2)または(3)の製造方法。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [I]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [II]$$

【0010】

また、本発明は(5)平均粒径(メジアン径)0.1~0.7 μ mおよび比表面積5~30m²/gであって、次式[III]で表される分散係数(z)が40以下であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子に関する。

$$z = Y / 2X \quad \dots\dots [III]$$

(Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)

【0011】

本発明の非晶質微細シリカ粒子は、(6)半導体樹脂封止材の充填材として用いられる上記(5)の非晶質微細シリカ粒子。(7)プラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとして用いられる上記(5)の非晶質微細シリカ粒子、(8)トナー用外添剤として用いられる上記(5)の非晶質微細シリカ粒子、(9)電子写真感光体の表面保護層もしくは電荷輸送層に用いられる上記(5)の非晶質微細シリカ粒子を含む。

【0012】

本発明の非晶質微細シリカ粒子は、半導体封止用樹脂の充填材、プラスチックフィルム等のアンチブロッキング用フィラー、あるいは電子写真トナーや感光体などの電子写真材料の外添剤ないし内添剤として好適な粒度分布を有しており、これらの充填材料として優れた効果を発揮する。また、本発明の製造方法によればこの非晶質微細シリカ粒子を容易に製造することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。

(I)製造方法

本発明の製造方法は、ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以

上および火炎中のシリカ濃度を 0.25 kg/Nm^3 以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させ、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ および比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の非晶質シリカ粒子を得ることを特徴とする方法である。

【 0 0 1 4 】

本発明の製造方法は火炎加水分解法に基づいており、珪素化合物の原料ガスを火炎中に導いて加水分解することによりシリカ粒子を製造する。原料の珪素化合物としては、四塩化珪素、トリクロロシラン、ジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等のガス状で酸水素炎中に導入され、高温下で加水分解反応を生じるものが用いられる。これらの四塩化珪素等のガス状珪素化合物は蒸留精製が容易であり、原料中の不純物を容易に除去できるので高純度のシリカ粒子を製造することができる。

【 0 0 1 5 】

可燃性ガスおよび支燃性ガスを用いて火炎を形成し、火炎温度をシリカの融点 (1730°C) 以上に高める。可燃性ガスとしては水素や水素含有ガス、水素生成ガスを使用することができる。支燃性ガスとしては酸素や酸素含有ガスを使用することができる。火炎温度がシリカの融点より低いと目的とする粒径のシリカ粒子を得るのが難しい。

【 0 0 1 6 】

これらの原料ガス(珪素化合物ガス)、可燃性ガス、支燃性ガスは燃焼バーナによって火炎を形成するが、本発明の火炎加水分解法では、生成したシリカ粒子がシリカ融点以上の高温下で滞留する時間を確保するため、燃焼バーナの外周部で可燃性ガスを燃焼させることによって輻射で失われる熱量を補うと良い。また、反応容器は火炎温度をシリカの融点以上に保持するために 1000°C 以上の高温に耐える構造とし、排気側には排風機等を設けて吸引し、容器内の圧力を大気圧基準で -200 mmAg から -10 mmAg 程度の負圧に保つことが好ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明の製造方法では、原料ガスの供給量等を制御して火炎中のシリカの濃度を 0.25 kg/Nm^3 以上、好ましくは $0.25 \sim 1.0 \text{ kg/Nm}^3$ 程度に調整する。この

シリカ濃度が 0.25 kg/Nm^3 より低いと十分に粒子が成長せず、所望の粒径のものが得られない。一方、シリカ濃度が 1.0 kg/Nm^3 を上回るとバーナにシリカが付着しやすくなり、また粒径の制御も難しい。

【0018】

さらに、本発明の製造方法は、火炎加水分解によって生成したシリカ粒子を火炎中(シリカの融点以上の高温下)に短時間滞留させることによってシリカ粒子を成長させ、その粒径を制御する。この滞留時間は $0.02 \sim 0.30$ 秒が適当である。滞留時間が 0.02 秒以下では粒子の成長が十分ではない。また、滞留時間が 0.30 秒より長いと生成したシリカ粒子どうしの融着が生じ、さらに反応容器内壁に対するシリカの付着も顕著になるので好ましくない。

【0019】

なお、原料ガス、可燃性ガスおよび支燃性ガスに希釈用ガス(空気や窒素ガスなど)を導入して燃焼温度およびガス流速を調整することにより、シリカ粒子の粒径を制御することができる。希釈用ガスの供給量を増加して火炎温度を下げると共にガス流速を高めると、シリカの滞留時間が減少し、粒子の成長が制限されるので比較的粒径が小さく、従って、比表面積の大きなシリカ粒子となる。

【0020】

具体的には、本発明の製造方法において製造するシリカ粒子の比表面積(S)、メジアン径(r)、火炎中のシリカ濃度(v)、シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)はおのおの次式[I]または[II]に従って制御される。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [I]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [II]$$

本発明の製造方法によって得られる微細シリカ粒子の比表面積(S)とメジアン径(r)は、図2および図3のグラフに示すように、それぞれ火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対して、上記[I][II]式で表される対数曲線に示す関係を有することが見出される。従って、このシリカ濃度と滞留時間を因子としてシリカ粒子の比表面積(S)やメジアン径(r)を制御することができる。また目的の比表面積やメジアン径に応じて火炎中のシリカ濃度や滞留時間を制御する。

【0021】

反応容器から取り出したシリカ粒子は、焼結や融着、再結晶、あるいは表面変化などが生じないように急速に冷却し、水または他の凝縮しやすい反応物の露点以上の温度にして分離、回収する。この回収装置は集塵機、サイクロン、バグフィルターなどを用いることができる。回収したシリカ粒子には燃焼ガス中に含まれる塩化水素などのハロゲン、ハロゲン化合物、窒素酸化物などが吸着しているのでこれらを除去するのが好ましい。シリカ粒子に吸着しているこれらの揮発性の陰イオン性不純物は電気炉、流動層、ロータリーキルン等での加熱処理により除去ないし低減することができる。この加熱処理は連続処理ないしバッチ処理の何れでも良い。加熱処理は高温で処理時間が長いほどその除去・低減効果が高いが、800℃以上の高温ではシリカ粒子の凝集ないし融着等を生じる懸念があるのでこの温度以下が適当である。半導体材料として用いるには可能な限り不純物の少ない高純度のシリカが求められるが、このような吸着不純物を除去することによって半導体材料用として好適なシリカ粒子を得ることができる。

【 0 0 2 2 】

(II) 微細シリカ粒子

上記製造方法によれば、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ および比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、次式 [III] で表される分散係数(z)が40%以下の非晶質微細シリカ粒子を得ることができる。

$$z = Y / 2 X \quad \dots [III]$$

ここで、Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲である。式 [III] から明らかなように、分散係数zは上記シリカ粒子のメジアン径を中心とする分布状態を示し、この値が小さいものほどメジアン径付近に粒度分布が集中している。なお、累積10%未満の粒径範囲、および累積90%を上回る粒径範囲は何れも分布の誤差が大きくなるので、累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲Yを基準とする。

【 0 0 2 3 】

なお、本発明のシリカ粒子に類似する既存のシリカ粒子の分散係数(z)は概ね43%以上であり本発明よりも分布が広い。従って、粒子間の滑り性を付与する場合に比較的多くの添加量を必要とする。一方、本発明の微細シリカ粒子はその

分布がメジアン径付近に集中しており、従来品よりも格段に粒度が均一であるので、粒子間の滑り性を付与する場合に比較的少量の添加で効果が得られる利点がある。

【 0 0 2 4 】

また、本発明の微細シリカ粒子は容易に単分散可能な粒子である。このように本発明の微細シリカ粒子はメジアン径が従来のシリカ粒子より小さく、しかもメジアン径付近に粒度分布が集中しており、粒径が格段に均一であるので、半導体用の樹脂コンパウンドの流動性や耐バリ性等を改善するために用いられるシリカフィラーとして好適である。因みに、粒径が上記範囲より小さく比表面積が大きいものはコンパウンドの流動性が低下し、一方、上記範囲より粒径が大きく比表面積の小さいものは耐バリ性が低下する。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明のシリカ微粒子はほぼ完全な非晶質粒子であり、真球に近い粒子形状を有している。従って、半導体用樹脂コンパウンドの充填材料として優れた効果を発揮する。なお、図 1 に対比して示すように、充填材料等として市販されている従来のシリカ粒子は、その粒度分布のピークが本発明のシリカ粒子よりも $1 \mu\text{m}$ 側に片寄り、本発明のシリカ粒子よりも粒径が大きい。

【 0 0 2 6 】

本発明の微細シリカ粒子はプラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとしても好適である。アンチブロッキング用フィラーはフィルムやシートの表面に微細な凹凸を形成することによってブロッキングを防止する目的で使用され、耐摩耗ないし耐スクラッチ用フィラーよりは粒径が大きく、かつ粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒度分布がシャープな粒子が求められる。また、アンチブロッキング用フィラーはプラスチックフィルムないしシートから離脱しない化学的に安定なものが必要とされ、かつ製造時ないし成形加工時に気体を発生させることがなく、樹脂との親和性の高いものが求められる。本発明の微細シリカ粒子はこのアンチブロッキング用フィラーとして好適である。

【 0 0 2 7 】

本発明の微細シリカ粒子は以上のように比表面積ないしメジアン径が制御され

ており、かつ高純度であるので、電子写真用トナーの外添剤や内添剤としても好適である。

【 0 0 2 8 】

本発明のシリカ粒子はガス状の珪素化合物(四塩化珪素ガス等)を原料に用いるので蒸留によって不純物を除去するのが容易であり、ウラン含有量などが少ない高純度のシリカ粒子を得ることができる。具体的には、ウラン含有量 0.5 ppb 以下、アルミニウムおよび鉄の含有量が各々 5 0 0 ppm 以下、カルシウム含有量 5 0 ppm 以下、ナトリウム、マンガン、クロムおよびリンの含有量が各々 1 0 ppm 以下のシリカ微粒子を得ることができる。また、火炎加水分解によって製造したシリカ微粒子を回収する際の加熱処理によって吸着不純物が除去・低減されるので高純度のシリカ微粒子が得られる。半導体メモリーは、その材料に含まれる α 線によるソフトエラーを防止するためウラン含有量が可能な限り少ないものが求められる。従って、本発明の高純度シリカ微粒子はこの点からも好ましい。

【 0 0 2 9 】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に示す。

【 0 0 3 0 】

〔実施例 1〕

図 1 に示すように、原料の珪素化合物の気化して供給するための蒸発器 1、原料の珪素化合物ガスを供給する供給管 2、可燃性ガスを供給する供給管 3、支燃性ガスを供給する供給管 4、これらの供給管 2～4 に接続したバーナー 5、火炎加水分解反応を行う反応器 6、反応容器 6 の下流に連結された冷却管 7、製造されたシリカ粉末を回収する回収装置 8、さらに下流に排ガス処理装置 9、排風機 1 0 からなる製造装置を用い、以下のようにして非晶質微細シリカ粒子を製造した。なお、反応容器 6 の内壁は 1 0 0 0 ℃ 以上の高温に耐えるようにアルミナ煉瓦で内張りして用いた。

製造工程

支燃性ガス供給管を開いて酸素ガスをバーナーに供給し、着火用バーナー(図示省略)に点火した後、可燃性ガス供給管を開いて水素ガスをバーナーに供給し

て火炎を形成し、これに四塩化珪素を蒸発器 1 にてガス化して供給し、表 2 に示す条件下で火炎加水分解反応を行わせ、生成したシソカ粉末を回収装置 8 のバグフィルターで回収した。粉末回収後の排ガスは排ガス処理装置 9 で処理し、排風機 1 0 を通じて排気した。原料の四塩化珪素ガス量、水素ガスおよび酸素ガスの量、火炎中のシリカ濃度と滞留時間、生成したシリカ粒子の粒度および分布係数を表 1 にまとめて示した。なお、既存品のシリカ粒子の値を対比して示した。また、実施例 No. 1 ~ 6、および既存品の粒度分布を図 2 に示した。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

No.	1	2	3	4	5	6	既存品
<u>製造条件</u>							
四塩化珪素(kg/hr)	200	125	100	100	150	150	
水素ガス(Nm ³ /hr)	60	50	60	60	60	45	
酸素ガス(Nm ³ /hr)	60	28	33	33	33	25	
シリカ濃度(kg/Nm ³)	0.50	0.53	0.41	0.41	0.53	0.63	
滞留時間(sec)	0.012	0.030	0.042	0.078	0.071	0.083	
<u>生成したシリカ粒子</u>							
比表面積(m ² /g)	30.0	19.1	17.7	15.3	13.2	10.7	5.5
メジアン径(μm)	0.195	0.220	0.240	0.299	0.348	0.370	0.65
10%到達粒径(μm)	0.116	0.126	0.132	0.182	0.227	0.244	0.988
90%到達粒径(μm)	0.250	0.280	0.285	0.386	0.454	0.498	0.389
Y : 粒径範囲(μm)	0.134	0.154	0.153	0.204	0.227	0.254	0.599
z : Y/2X(%)	34.4	35.0	31.9	34.1	32.6	34.3	46.1

(注) 10%到達粒径および90%到達粒径は何れも累積到達粒径、Xはメジアン径

Yは累積10%到達粒径(A)から累積90%到達粒径(B)までの粒径範囲: Y=B-A

zは分散係数、シリカ濃度は火炎中の濃度

【 0 0 3 2 】

表 1 および図 2 に示すように、No. 1 ~ 6 のシリカ粒子は比表面積 13.2 ~ 30.0 m²/g、平均粒径(メジアン径) 0.195 ~ 0.37 μm、分布係数 31 ~ 35 % であり、何れも本発明の範囲に含まれる。一方、既存品のシリカ粒子は比表面積とメジアン径が本発明の範囲に含まれるものの分散係数は本発明のシリカ粒子

よりも大きく、粒度分布のピークが本発明のシリカ粒子より大きい。

【 0 0 3 3 】

No. 1 ～ 6 のシリカ粒子について、火炎中のシリカ濃度 (v) と滞留時間 (t) の積に対する比表面積 (S) とメジアン径 (r) の関係を図 3 および図 4 に示した。この結果から、火炎中のシリカ濃度 (v) と滞留時間 (t) の積は比表面積 (S) とメジアン径 (r) に対して次式 [I] [II] の関係にあることが見出された。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [I]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [II]$$

【 0 0 3 4 】

〔実施例 2〕

ビフェニル型エポキシ樹脂にフェノールノボラック型硬化剤を添加した表 2 に示す組成の樹脂分に、標準フィラーに実施例 1 のシリカ粉末 (No. 1 ～ 6) を加えたフィラーを配合して試験用コンパウンドを調製した。このコンパウンドを加熱したミキシングロールミル (2 本ロール) で 5 分間混練し、そのスパイラルフローとバリ長さを測定した。この結果を表 3 に示した。なお、シリカフィラーは標準フィラーに対して全フィラー中での重量比が 5 %、1 0 % となるように調合し、コンパウンド中のシリカフィラー充填率を 8 8 . 0 重量%とした。標準フィラーは平均粒径 2 2 . 4 μm 、比表面積 2 . 3 m^2/g の球状シリカ粒子を使用した。測定は各試料を射出試験機にて加熱温度 1 8 0 $^{\circ}\text{C}$ 、射出圧力 7 0 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、1 0 0 秒間で各測定用金型に射出し、スパイラルフローおよびバリの長さを測定した。比較基準との対比から明らかなように、本発明のシリカ粒子を添加したものは何れもスパイラルフローおよびバリ長さが低減されており、この効果は概ね添加量に比例している。

【 0 0 3 5 】

【表2】

成分〔使用品名〕	樹脂分 配合比率(wt%)	コンパウンド 配合比率(wt%)
エポキシ樹脂 (ビフェニル型) 〔油化シェルボキ社：YH 4000 H〕	53.7	6.45
硬化剤 (フェノールノラック型) 〔日本化薬社：PN-80〕	31.4	3.77
難燃剤 (Br-ビスフェノール A) 〔油化シェルボキ社：エビコート 5050〕	5.4	0.65
難燃剤 (三酸化アンチモン)	5.4	0.65
離型剤 (カルハック)	1.1	0.13
着色剤 (カーボソラック)	1.6	0.19
シランカップリング剤 〔信越化学工業社：KBM 403〕	0.6	0.07
硬化促進剤 (トリフェニル フォスフィン)	0.8	0.09
シリカ粉末 (標準フィラー+試験品) 標準フィラー：90~100% 微粒試験品：0~10%		88.00
合計	100.0	100.00

【0036】

【表3】

シリカ粒子	添加量(g)	スパイラルフロー(インチ)	バリ長さ(mm)
No.1	2.5	27.0	6.1
	5.0	23.0	4.2
	10.0	19.0	1.9
No.2	2.5	25.5	5.6
	5.0	23.5	4.3
	10.0	23.0	2.2
No.3	2.5	29.5	6.1
	5.0	26.0	5.1
	10.0	23.5	1.9
No.4	2.5	32.5	6.1
	5.0	32.0	5.1
	10.0	27.0	3.2
No.5	2.5	33.5	7.3
	5.0	33.0	5.0
	10.0	28.0	3.2
No.6	2.5	35.5	5.9
	5.0	35.5	3.8
	10.0	35.5	4.2
基準	0.0	31.9	8.5

【0 0 3 7】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ および比表面積が $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、分散係数(z) 40%以下のシャープな粒度分布を有するシリカ微粒子を得ることができる。このシリカ微粒子は真球に近い粒子形状を有し、しかも粒径が格段に均一である。従って、半導体用の樹脂充填材料やプラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとして好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の製造方法を実施する製造装置の構成図

【図 2】 本発明のシリカ微粒子と既存品の粒度分布を示すグラフ

【図 3】 本発明に係るシリカ粒子の比表面積の関係式を示すグラフ

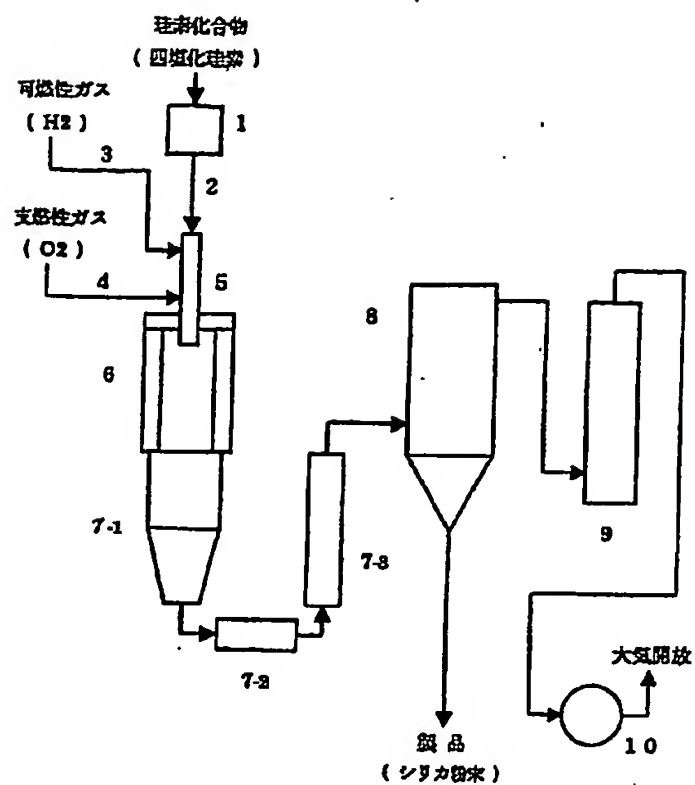
【図 4】 本発明に係るシリカ粒子のメジアン径の関係式を示すグラフ

【符号の説明】

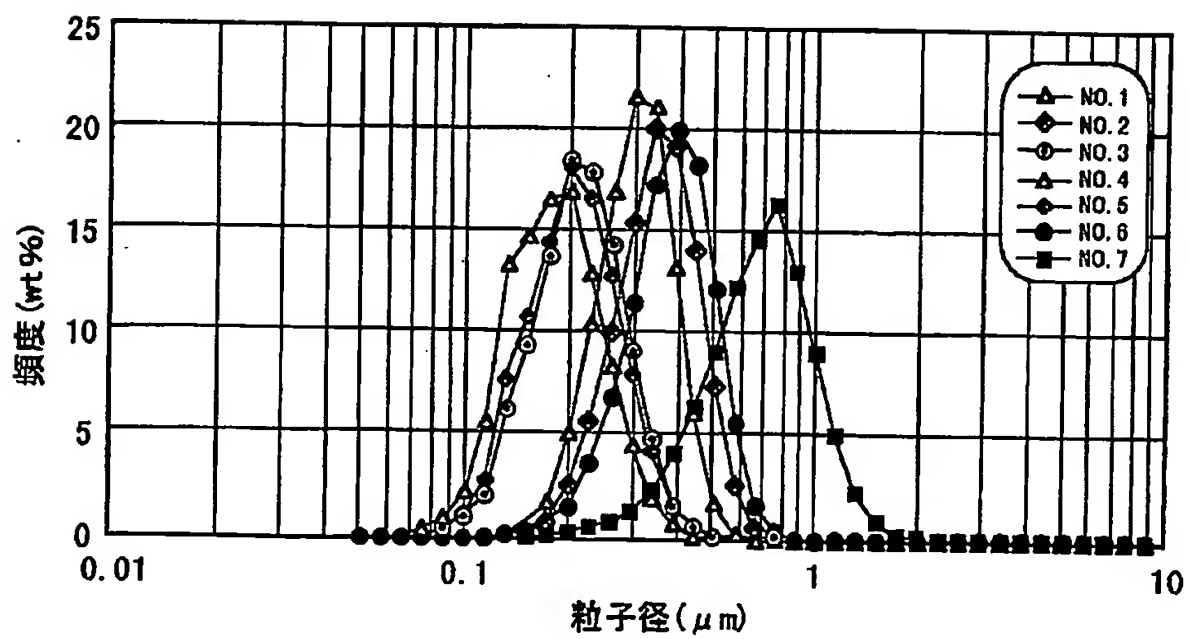
1 - 蒸発器、2 - 原料ガスの供給管、3 - 可燃性ガスの供給管、4 - 可燃性ガスの供給管、5 - 燃焼バーナー、6 - 反応容器、7 - 冷却管、8 - 回収装置、9 - 排ガス処理装置、10 - 排風機。

【書類名】 図面

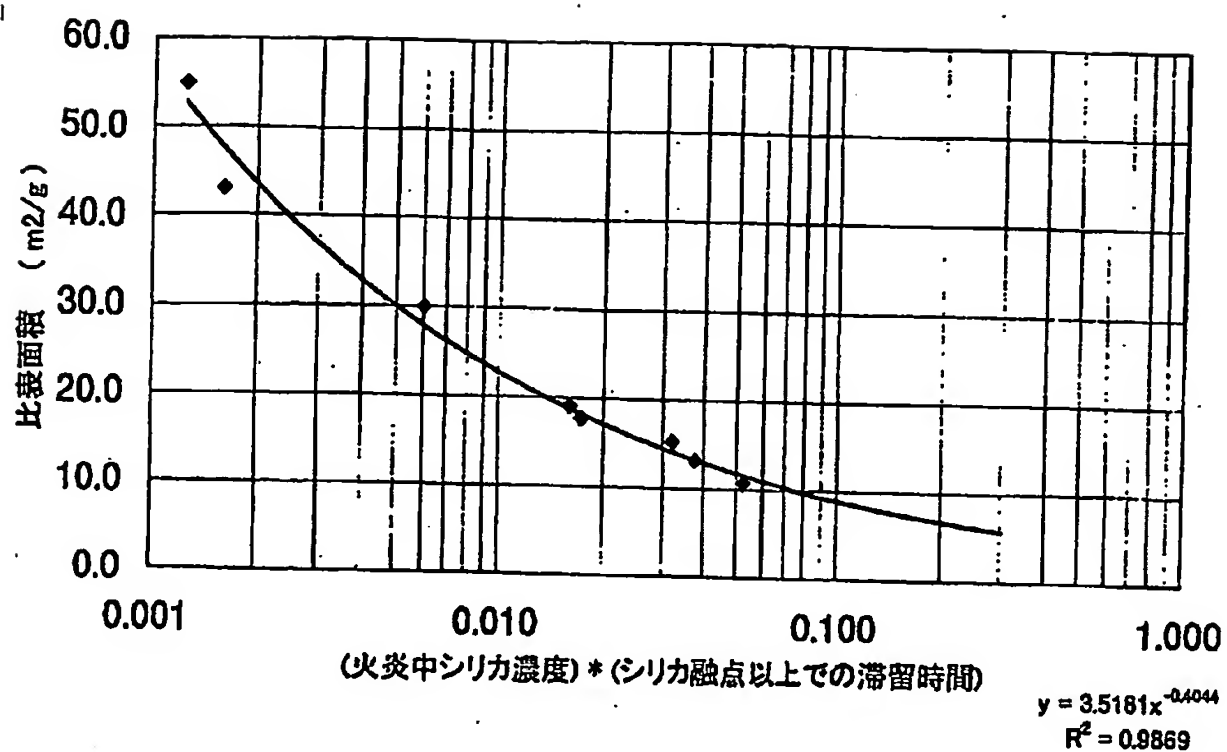
【図1】



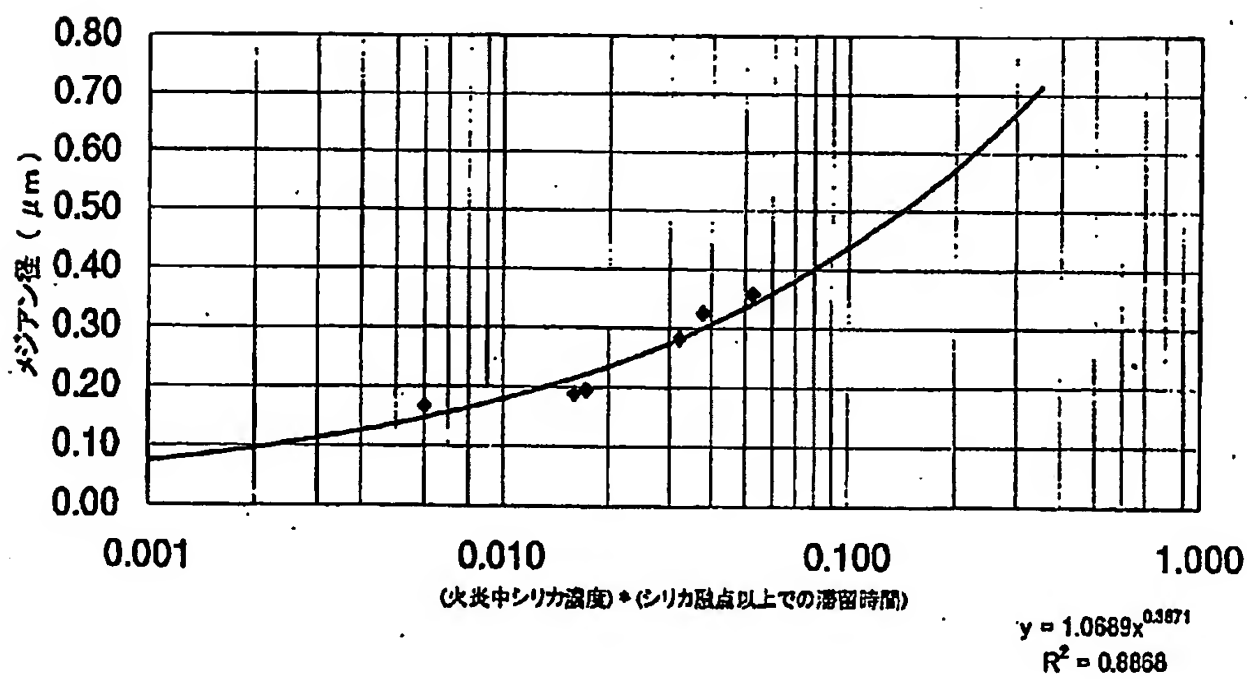
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体用樹脂の充填材料として好適な微細シリカ粒子とその製造方法の提供

【解決手段】 ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上とし、火炎中のシリカ濃度を高め、生成したシリカ粒子をこの火炎中に滞留させて成長させ、平均粒径 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ および比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の非晶質シリカ粒子を得る。

【選択図】 なし

特2000-184160

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-184160
受付番号	50000766289
書類名	特許願
担当官	松野 邦昭 2209
作成日	平成12年 6月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	390018740
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿2丁目3番1号
【氏名又は名称】	日本アエロジル株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100088719
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口 第2ビル7階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	千葉 博史

次頁無